

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136248

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	K K N	9363-4 J		
C 0 8 G 64/06	N P T	9362-4 J		
C 0 8 K 3/30	K K H	7242-4 J		
3/32				
5/13	K K J	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数7(全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-284709

(22)出願日 平成4年(1992)10月22日

(71)出願人 390000103

日本ジーイープラスチックス株式会社  
東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号

(72)発明者 阪下 健

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
日本ジーイープラスチックス株式会社内

(72)発明者 下田 智明

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
日本ジーイープラスチックス株式会社内

(72)発明者 長井 孝司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
日本ジーイープラスチックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 共重合ポリカーボネート組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明は、剛性などの機械的特性、耐熱性などに優れるとともに流動特性などの成形性もより一層向上され、色相、表面光沢性などの外観に優れた成形体を形成することができる共重合ポリカーボネート組成物を提供することを目的としている。

【構成】 本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、

〔A〕(i) レゾルシンおよび／または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii) これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i) および(ii)と反応して炭酸結合を形成する化合物とを共重合させてなる共重合ポリカーボネートと、

〔B〕充填剤と

からなる。本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、上記〔A〕および〔B〕に加えて、さらに〔C〕添加剤を含んでいることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】[A] (i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを共重合させてなる共重合ポリカーボネートと、

[B] 充填剤と

からなることを特徴とする共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項2】[A] (i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを共重合させてなる共重合ポリカーボネートと、

[B] 充填剤と、

[C] 添加剤と

からなることを特徴とする共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項3】前記[A] 共重合ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位のうち、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンから誘導される構成単位を2〜90モル%の量で含有していることを特徴とする請求項1または2に記載の共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項4】前記[A] 共重合ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位のうち、(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンから誘導される構成単位を2〜40モル%の量で含有していることを特徴とする請求項1または2に記載の共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項5】前記(i)レゾルシンおよび/または置換レゾルシンが、レゾルシンであることを特徴とする請求項1または2に記載の共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項6】[B] 充填剤が、ガラス繊維であることを特徴とする請求項1または2に記載の共重合ポリカーボネート組成物。

【請求項7】[C] 添加剤が、(イ) pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および/または該酸性化合物から形成される誘導体、(ロ)リン化合物、(ハ)エポキシ化合物および(ニ)フェノール系安定剤からなる群から選ばれることを特徴とする請求項2に記載の共重合ポリカーボネート組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、剛性などの機械的特性、耐熱性に優れるとともに、流動性などの成形性も向上され、色相、表面光沢性に優れた成形体を形成することができる共重合ポリカーボネート組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】ポリカーボネートは、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、各種機械部品、光学用ディスク、自動車用部品などに広く用いられている。

【0003】上記のような特性を有する従来のポリカーボネートは、通常、ビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物と、ホスゲンとを直接反応させる界面重合法によって製造されている。また炭酸ジエステルと上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物とを溶融重縮合してポリカーボネートを製造する方法も知られている。

【0004】ところでこのようなポリカーボネートは、通常、ガラス転移温度(Tg)が高く、該ポリカーボネートをたとえば光学用ディスクなどに成形する際には、流動性を上げるため高温で溶融して用いている。

【0005】一般的に、ポリマーは高温における溶融時間が長い程、透明性あるいは色相が低下するなど、その成形品に影響を受けやすい。このため、ポリカーボネートの流動性を向上させることができれば、成形時の熱の影響が少ない成形品が得られるようになるとともに、成形サイクルが早くなり、生産歩留りも上がるなど成形性も向上する。

【0006】また従来ポリカーボネートは、剛性などの機械的特性を向上させるために、ガラス繊維などの充填剤(補強剤)が配合されることがあるが、充填剤などが配合されたポリカーボネートは成形時に流動性がさらに低下して、得られる成形体の表面光沢性などの外観が著しく低下するという問題点があった。

【0007】このためポリカーボネートが本来有する特性を損なうことなく、剛性などの機械的特性が向上されており、しかも流動性などの成形性により優れ、表面光沢性、色相などの外観に優れた成形体を形成することができるポリカーボネートの出現が望まれていた。

【0008】本発明者らは、上記のような従来技術に鑑みて、機械的特性などに優れるとともに流動性にも優れたポリカーボネート組成物を得るべく鋭意研究した結果、芳香族ジヒドロキシ化合物構成単位として少なくともレゾルシンまたは置換レゾルシンから誘導される構成単位を含む共重合ポリカーボネートは、ポリカーボネートが本来有する優れた機械的特性、耐熱性、透明性などに優れるとともに流動性、成形性にも優れていることを見出し、さらにこのような共重合ポリカーボネートに充填剤を配合してなる共重合ポリカーボネート組成物は、剛性などの機械的特性に優れるとともに流動性にも優れていることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0009】

【発明の目的】本発明は、剛性などの機械的特性、耐熱性などに優れるとともに流動特性などの成形性もより一層向上され、色相、表面光沢性などの外観に優れた成形体を形成することができる共重合ポリカーボネート組成

物を提供することを目的としている。

【0010】

【発明の概要】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、

【A】(i)レゾルシンおよび／または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを共重合させてなる共重合ポリカーボネートと、

【B】充填剤

とからなることを特徴としている。

【0011】このような【B】充填剤は、ガラス繊維であることが好ましい。本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、上記【A】および【B】に加えて、さらに【C】添加剤を含んでいることが好ましい。

【0012】この【C】添加剤は、(イ) pKa 値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および／または該酸性化合物から形成される誘導体、(ロ)リン化合物、

(ハ) エポキシ化合物および(ニ)フェノール系安定剤 20 からなる群から選ばれることが好ましい。

【0013】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物について説明する。まず本発明で用いられる【A】共重合ポリカーボネートについて説明する。

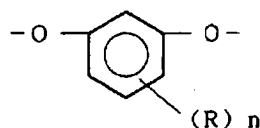
【0014】この【A】共重合ポリカーボネートは、(i)レゾルシンおよび／または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを共重合させてなり、(i)レゾルシンおよび／または置換レゾルシンから誘導される構成単位と、(ii)レゾルシンおよび置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物から誘導される構成単位とを含有して\*

\*いる。

【0015】このような(i)レゾルシンまたは置換レゾルシンから誘導される構成単位は、以下のような一般式【I】で表される。

【0016】

【化1】



10

【0017】上記式【I】において、Rはそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基またはそのハロゲン化物、またはハロゲンであり、同一であっても異なってもよい。nは0～4の整数である。

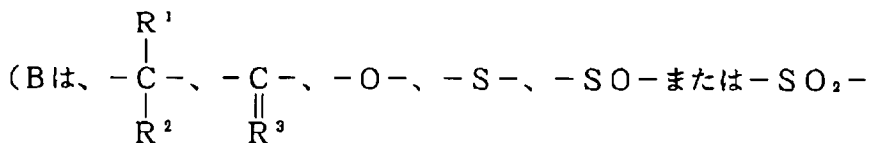
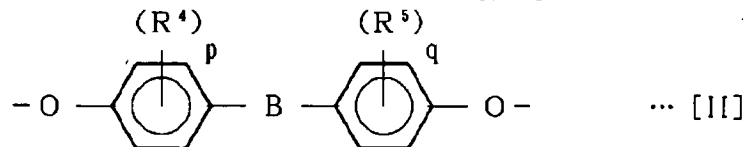
【0018】このような(i)レゾルシンおよび／または置換レゾルシンとしては、具体的に、レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-プロピルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-セブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、2,3,4,5-テトラフルオロレゾルシン、2,3,4,5-テトラブロムレゾルシンなどが挙げられる。

【0019】これらのうち、レゾルシンが特に好ましい。本発明で用いられる【A】共重合ポリカーボネートでは、このような(i)レゾルシンおよび／または置換レゾルシンから誘導される構成単位は、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%とするとき、100モル%未満の量で含有されているが、好ましくは2～90モル%、さらに好ましくは2～40モル%の量で含有されている。

【0020】(ii)レゾルシンおよび／または置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位は、特に限定はされず、通常ポリカーボネートを形成している下記のような芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位であってよい。

【0021】

【化2】



【0022】であり、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は水素原子または1価の炭化水素基であり、R<sup>3</sup> は2価の炭化水素基であ

る。またR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> は、ハロゲンまたは1価の炭化水素基であり、これらは、同一であっても異なってもよ

50

い。p、qは0～4の整数を表す。)

このような(ii)他の芳香族ジヒドロキシ化合物としては、たとえばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-*t*-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリアル)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリアル)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリアルエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリアルスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリアルスルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリアルスルホン類などが挙げられる。

【0023】これらのうちでは、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。また上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物と反応して炭酸結合を形成しうる化合物(iii)としては、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、*m*-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなどの炭酸ジエステル、およびホスゲンなどのハロゲン化カルボニル化合物、などが挙げられる。

【0024】これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。本発明で用いられる【A】共重合ポリカーボネートは、上記のような構成単位以外に、ジカルボン酸、ジカルボン酸エステルまたはジカルボン酸ハロゲン化物から誘導される構成単位を含有していてもよい。この構成単位は、ポリエステルポリカーボネートである。

【0025】このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハロゲン化物としては、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、セバシン酸ジフェニル、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル、デカン二酸ジフェニル、ドデカン二酸ジフェニル、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、セバシン酸クロリド、デカン二酸クロリド、ドデカン二酸クロリドなどを挙げるこ

とができる。

【0026】【A】共重合ポリカーボネート中には、このようなポリエステルポリカーボネート単位が、50モル%以下、好ましくは30モル%以下の量で存在していてもよい。

【0027】また【A】共重合ポリカーボネートは、本発明の目的を損なわない範囲で、1分子中に3個以上の官能基を有する多官能化合物とから誘導される構成単位を含有していてもよい。

10 【0028】このような多官能化合物としては、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を3個以上有する化合物が好ましく、特にフェノール性水酸基を3個以上有する化合物が好ましく用いられる。具体的には、たとえば、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2',2"-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジエチルベンゼン、 $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン-2、1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、2,2-ビス-[4,4-(4,4'-ジヒドロキシフェニル)-シクロヘキシル]-プロパン、トリメリット酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸などが挙げられる。

20 【0029】これらのうち、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼンなどが好ましい。このような構成単位は、共重合ポリカーボネート中の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%とした場合に、通常、3モル%以下好ましくは0.1～2モル%さらに好ましくは0.1～1モル%の量で存在していてもよい。

【0030】上記のような本発明で用いられる【A】共重合ポリカーボネートは、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が、通常、100～150℃、好ましくは110～135℃である。

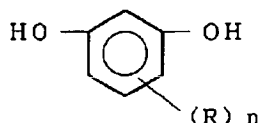
【0031】また熱分解温度は、通常、350～380℃、好ましくは360～380℃である。さらにJIS K 7210に準拠して、温度300℃、荷重1.2Kgの条件で測定したメルトフローレート(MFR)は、通常、5～100g/10分、好ましくは8～50g/10分である。

【0032】本発明で用いられる【A】共重合ポリカーボネートは、機械的特性、耐熱性、透明性ならびに色相に優れるとともに、耐薬品性にも優れ、流動性などの成形性にも優れている。

【0033】特に本発明で用いられる【A】共重合ポリカーボネートは、(i)レゾルシンまたは置換レゾルシンから誘導される構成単位を含まない従来のポリカーボネートと比較してMFR(g/10分)が大きく、流動性な

どの成形性に優れている。

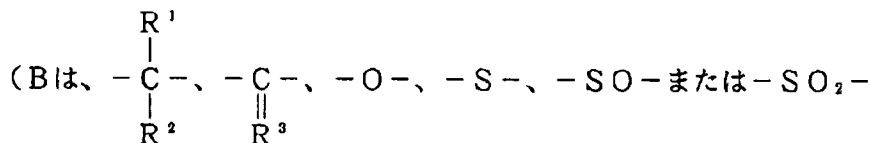
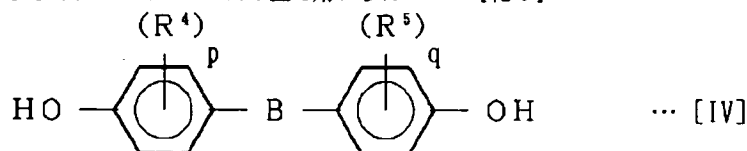
【0034】上記のような【A】共重合ポリカーボネートは、(i)レゾルシンおよび／または置換レゾルシンと(ii)他の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを用いて製造されるが、製造方法は、特に限定されない。具体的には、芳香族ジヒドロキシ化合物と反応して炭酸結合を形成しうる化合物としてホスゲンなどのハロゲン化カルボニルを用いる界面法および溶液法、炭酸ジエステルを用いる溶融法、固相重合法などにより製造される。



【0038】上記式【III】において、Rはそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基またはそのハロゲン化物、またはハロゲンであり、同一であっても異なってもよい。nは0～4の整数である。

【0039】このような置換レゾルシンとして、具体的には、前述の化合物が用いられる。これらのうちでは、レゾルシンが好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0040】本発明では、共重合ポリカーボネートを製造するに際して、このような(i)レゾルシンおよび／または置換レゾルシンは、芳香族ジヒドロキシ化合物中100%未満の量で用いられるが、好ましくは2～90モル%、さらに好ましくは2～40モル%の量で用いられ※



【0044】であり、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は水素原子または1価の炭化水素基であり、R<sup>3</sup> は2価の炭化水素基である。またR<sup>4</sup> およびR<sup>5</sup> は、ハロゲンまたはまたは1価の炭化水素基であり、これらは、同一であっても異なってもよい。pおよびqは0～4の整数である。)このような芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的には上述したような化合物が挙げられる。

【0045】これらのうちでは、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましく用いられる。また炭酸ジエステルとしては、具体的には上述したような化

\*【0035】本発明では、これらのうち溶融重合法が好ましく、以下にその詳細を説明する。本発明では、共重合ポリカーボネートを溶融重合法により製造するに際して、(i)レゾルシンおよび／または置換レゾルシンと、(ii)レゾルシンおよび／または置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルとが用いられる。

【0036】本発明で用いられるレゾルシンおよび置換レゾルシンは、下記一般式【III】で表される。

【0037】

【化3】

…【III】

※る。

【0041】また(ii)レゾルシンおよび／または置換レゾルシン以外の他の芳香族ジヒドロキシ化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物を100モル%としたとき、好ましくは98～10モル%、さらに好ましくは98～60モル%の量で用いられる。

【0042】このようなレゾルシンおよび／または置換レゾルシン以外の芳香族ジヒドロキシ化合物は、特に限定されないが、通常は、下記式【IV】で示される化合物、さらに下記【IV】のフェニル基に脂肪族基やハロゲン基が置換された化合物などが挙げられる。

【0043】

【化4】

合物が挙げられる。

【0046】これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。本発明では共重合ポリカーボネートを製造するに際して、炭酸ジエステルを100モル%とした場合に、炭酸ジエステルは、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の量でジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを含有していてもよい。

【0047】このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルとしては、具体的には上述したような化

物が挙げられる。本発明では、ポリカーボネートを製造するに際して、上記のような炭酸ジエステルは、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 $0.95 \sim 1.30$ モル好ましくは $1.01 \sim 1.20$ モルの量で用いられることが望ましい。

【0048】また本発明では、ポリカーボネートを製造するに際して、上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとともに、上述のような1分子中に3個以上の官能基を有する多官能化合物を用いることもできる。

【0049】多官能化合物が用いられる時は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、通常は $0.03$ モル以下好ましくは $0.001 \sim 0.02$ モルさらに好ましくは $0.001 \sim 0.01$ モルの量で用いられる。

【0050】本発明では、上記のようなレゾルシンおよび／または置換レゾルシンを含有する芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、(a) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物からなる触媒の存在下に溶融重合させることが好ましい。

【0051】このようなアルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物(a)としては、具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水酸化物、水素化合物あるいはアルコールなどが好ましく挙げられる。

【0052】より具体的には、このようなアルカリ金属化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが用いられる。

【0053】またアルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどが用いられる。

【0054】これら化合物は単独あるいは組み合わせて用いることができる。このようなアルカリ金属化合物お

よび／またはアルカリ土類金属化合物(a)は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、通常、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ モル、特に好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-6}$ モルの量で用いられる。

【0055】アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物(a)の使用量が、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルであると、重合活性を高く維持できるとともに、得られる共重合ポリカーボネートの性質に悪影響を及ぼさない量で酸性化合物(後述する)を添加して、これら化合物が示す塩基性を十分に中和するかあるいは弱めることができ、色相、耐熱性、耐水性および耐候性に優れ、かつ長時間の溶融安定性に優れた共重合ポリカーボネートを得ることができる。

【0056】本発明では、触媒として、上記のような(a) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物とともに、(b) 塩基性化合物および／または(c) ホウ酸化合物を用いることができる。

【0057】このような塩基性化合物(b)としては、たとえば高温で易分解性あるいは揮発性の含窒素塩基性化合物が挙げられ、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

【0058】テトラメチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Me}_4\text{NOH}$ )、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Et}_4\text{NOH}$ )、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Bu}_4\text{NOH}$ )、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド( $(\phi-\text{CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH})$ )などのアルキル、アリール、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類、 $\text{R}_2\text{NH}$ (式中Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、トルイルなどのアリール基などである)で示される二級アミン類、 $\text{RNH}_2$ (式中Rは上記と同じである)で示される一級アミン類、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、ピロリジノピリジンなどのピリジン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類、あるいはアンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド( $\text{Me}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド( $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート( $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ )、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート( $\text{Me}_4\text{NBPh}_4$ )などの塩基性塩。

【0059】これらのうち、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、特に金属不純物の少ない電子用テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類が好ましく用いられる。

【0060】また(c) ホウ酸化合物としては、ホウ酸および下記一般式で示されるホウ酸エステルなどが挙げられる。



式中、Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニルなどのアリールなどであり、nは1、2または3である。

【0061】このようなホウ酸エステルとしては、具体的には、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナフチルなどが挙げられる。

【0062】本発明で触媒として用いられる好ましい組合せとしては、(a) アルカリ金属化合物および／または

(b) 含窒素塩基性化合物と、(a) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物は上記のような量で用いられ、(b) 含窒素塩基性化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの量で用いられる。(b) 含窒素塩基性化合物の使用量が芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルであると、エステル交換反応、重合反応が十分

な速度で進行し、さらに色相、耐熱性および耐水性などに優れた共重合ポリカーボネートが得られる点で好ましい。

【0064】このように(a) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物と、(b) 含窒素塩基性化合物とを組合せた触媒は、耐熱性および耐水性に優れるとともに色調が改良され、透明性に優れた高分子量の共重合ポリカーボネートを、高い重合活性で生成させることができる。

【0065】また本発明では、(a) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物と、(c) ホウ酸またはホウ酸エステルとの組合せからなる触媒、さらに、(a) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物と、(b) 含窒素塩基性化合物と、(c) ホウ酸またはホウ酸エステルとの組合せからなる触媒が好ましく用いられる。

【0066】このような組合せからなる触媒において、(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物および(b) 含窒素塩基性化合物は、上記したような量で用いられることが好ましい。

【0067】(c) ホウ酸またはホウ酸エステルは、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、さらに好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられる。

【0068】(c) ホウ酸またはホウ酸エステルの使用量が、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルであると、熱老化後に分子量の低下を起こしにくく、さらに色相、耐熱性および耐水性に優れた共重合ポリカーボネートが得られる点で好まし

い。

【0069】特に(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、(b) 含窒素塩基性化合物と、(c) ホウ酸またはホウ酸エステルとからなる触媒は、透明性、耐熱性および耐水性に優れるとともに色調も改良され、高分子量の共重合ポリカーボネートを、高い重合活性で生成させることができる。

【0070】このような触媒を用いるレゾルシンおよび／または置換レゾルシンを含有する芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応は、従来知られている芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応条件と同様な条件下で行なうことができる。

【0071】具体的には、 $80 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 230^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $120 \sim 190^\circ\text{C}$ の温度で、0～5時間、好ましくは0～4時間、さらに好ましくは0～3時間、常圧下、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを反応させる。次いで反応系を減圧にしながら反応温度を高めて、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応を行ない、最終的には5mmHg以下好ましくは1mmHg以下の減圧下で $240 \sim 320^\circ\text{C}$ の温度で芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応を行なう。

【0072】上記のような重縮合反応は、連続式で行なってもよく、またバッチ式で行なってもよい。また上記の反応を行なうに際して用いられる反応装置は、槽型であっても管型であっても塔型であってもよい。

【0073】このようにして得られる共重合ポリカーボネートでは、通常、極限粘度 $[\eta]$ が0.2～1.2dl/g、好ましくは0.3～1.0dl/gである。上記のような製造方法は、共重合ポリカーボネートの熔融重縮合に際して、毒性物質であるホスゲンや塩化メチレンなどを用いないので環境衛生上好ましい。

【0074】またこの熔融重縮合法によれば、得られる共重合ポリカーボネートにおいて、芳香族ジヒドロキシ化合物構成単位100モル%中、(i)レゾルシンおよび／または置換レゾルシン構成単位が90モル%を超えるような量で(i)レゾルシンまたは置換レゾルシンを使用しても、他の方法、たとえば界面重合法等に比べて、色相、耐水性、耐熱性の優れた共重合ポリカーボネートが得られる。

【0075】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、上記のような[A]共重合ポリカーボネートと[B]充填剤とからなる。本発明では、このような[B]充填剤としては、一般的に充填剤、補強剤として知られているものが広く用いられる。このような[B]充填剤として、具体的には、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、タルク、ケイソウ土、クレー、硫酸バリウム、カルシウムシリケート、カオリン、石英、ガラス、マイカ、グラファイト、二硫化モリブデン、セッコウ、ベンガラ、二酸化チタン、酸化亜鉛、アルミニウム、

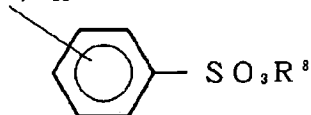
銅、ステンレスなどの粉状、板状の無機系化合物、ガラス繊維、カーボン繊維、ホウ素繊維、セラミック繊維、石綿繊維、ステンレススチール繊維などの繊維状の無機系化合物またはこれらのクロス状物などの二次加工品、ナイロン、アラミドなどの全芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリベンゾイミダゾール、ポリイミダゾフェナンスロリンなどの複素環含有化合物、ポリテトラフロロエチレンなど、またはこれらの粉状、板状、繊維状あるいはクロス状物などのこれらの二次加工品などが挙げられる。

【0076】これらはシランカップラー、チタンカップラーなどで処理されていてもよい。これらの内では、ガラス、ガラス繊維、カーボン繊維が好ましい。これらの充填剤は、1種あるいは2種以上用いられる。

【0077】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、上記のような[B]充填剤を、目的によっても異なるが、組成物中に2〜90重量%の量で含有していることが好ましい。

【0078】また本発明の共重合ポリカーボネート組成物は、これらとともに[C]添加剤を含有していることが好ましい。このような[C]添加剤としては、(イ) pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および/

(R<sup>7</sup>)<sub>n</sub>



【0083】式中、R<sup>7</sup>は炭素数1〜50の炭化水素基（水素はハロゲンで置換されていてもよい）であり、R<sup>8</sup>は水素または炭素数1〜50の炭化水素基（水素はハロゲンで置換されていてもよい）であり、nは0〜3の整数である。

【0084】このようなスルホン酸系化合物およびこの誘導体としては、具体的に、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどのスルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸アンモニウムなどのスルホン酸アンモニウム塩などが挙げられる。

【0085】さらに上記一般式[V]で表されるスルホン酸化合物以外にも、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、アクリル酸メチル-スルホン化スチレン共重合体などのスルホン酸化合物が挙げられる。

【0086】本発明では、(イ)イオウ含有酸性化合物および該酸性化合物から形成される誘導体として、上記

\*または該酸性化合物から形成される誘導体、(ロ)リン化合物、(ハ)エポキシ化合物および(ニ)フェノール系安定剤などが挙げられる。

【0079】これらは、単独でも組合せても用いられ、別々にあるいは同時に組成物に添加される。このような(イ)pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および該酸性化合物から形成される誘導体としては、具体的に、亜硫酸、硫酸、スルフィン酸系化合物、スルホン酸系化合物およびこれらの誘導体が挙げられる。

10 【0080】亜硫酸誘導体としては、ジメチル亜硫酸、ジエチル亜硫酸、ジプロピル亜硫酸、ジブチル亜硫酸、ジフェニル亜硫酸などが挙げられる。硫酸誘導体としては、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジプロピル硫酸、ジブチル硫酸、ジフェニル硫酸などが挙げられる。

【0081】スルフィン酸系化合物としては、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、ナフタレンスルフィン酸などが挙げられる。またスルホン酸系化合物およびこの誘導体としては、下記一般式[V]で表わされる化合物やそれらのアンモニウム塩が挙げられる。

【0082】

【化5】

…[V]

一般式[V]で表されるスルホン酸系化合物およびこの誘導体が好ましい。さらに上記一般式[V]において、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>が炭素数1〜10の置換脂肪族炭化水素基、nが0〜1の整数である化合物が好ましく用いられ、具体的には、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチルが好ましい。

【0087】これらのうちでも、p-トルエンスルホン酸ブチルが好ましい。本発明では、上記のような(イ)pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および/または該酸性化合物から形成される誘導体は、上記[A]共重合ポリカーボネートに対して、0.1〜10ppm、好ましくは0.1〜8ppm、特に好ましくは0.1〜5ppmの量で用いられる。

【0088】(ロ)リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、リン酸エステルおよび亜リン酸エステルが挙げられる。このようなリン酸エステルとしては、具体的に、たとえば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアрилペンタエリスリチルジホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2,3-ジクロ



ロブロビル) ホスフェートなどのトリアルキルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェートなどのトリシクロアルキルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェートなどのトリアリールホスフェートなどが挙げられる。

【0089】また亜リン酸エステルとしては、下記一般式で表される化合物が挙げられる。

P(OR)<sub>3</sub>

(式中、Rは脂環族炭化水素基、脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す。これらは同一であっても異なっているもよい。)

このような式で表される化合物として、たとえば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリス(2-クロロエチル)ホスファイト、トリス(2,3-ジクロロロブビル)ホスファイトなどのトリアルキルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイトなどのトリシクロアルキルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファイトなどのトリアリールホスファイト、フェニルジデシルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、フェニルイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどのアリールアルキルホスファイトなどが挙げられる。

【0090】さらに亜リン酸エステルとして、ジステアリルペンタエリスリチルジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリチルジホスファイトなどが挙げられる。

【0091】これらのうち(ロ)リン化合物として、上記一般式で表される亜リン酸エステルが好ましく、さらに芳香族亜リン酸エステルが好ましく、特にトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトが好ましい。

【0092】本発明では、上記のような(ロ)リン化合物は、[A]共重合ポリカーボネートに対して、通常10~1000ppm、好ましくは50~500ppmの量で用いられる。

【0093】(ハ)エポキシ化合物としては、1分子中にエポキシ基を1個以上有する化合物が用いられる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘ

キシルメチル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4-(3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシル)ブチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチレンオキシド、シクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、ビスフェノール-Aジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノール-Aグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、ビス-エポキシジシクロペンタジエニルエーテル、ビス-エポキシエチレングリコール、ビス-エポキシシクロヘキシルアジベート、ブタジエンエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、オクチルエポキシタレート、エポキシ化ポリブタジエン、3,4-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3,5-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3-メチル-5-*t*-ブチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、オクタデシル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、*N*-ブチル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、シクロヘキシル-2-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、*N*-ブチル-2-イソプロピル-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、オクタデシル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、2-エチルヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,6-ジメチル-2,3-エポキシシクロヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、3-*t*-ブチル-4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、ジエチル4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレート、ジ-*n*-ブチル-3-*t*-ブチル-4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレートなどが挙げられる。

【0094】これらのうち、脂環族エポキシ化合物が好ましく用いられ、特に3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートが好ましい。

【0095】本発明では、このような(ハ)エポキシ化合物は、上記[A]共重合ポリカーボネートに対して、通常1~2000ppmの量で、好ましくは10~1000ppmの量で用いられる。

【0096】(ニ)フェノール系安定剤としては、具体的にたとえば、*n*-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-*t*-ブチル)ベンジ

ルマロネート、4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノールなどが挙げられる。

【0097】本発明では、上記のような(二)フェノール系安定剤は、[A]共重合ポリカーボネートに対して、通常10~1000ppm、好ましくは50~500ppmの量で用いられる。

【0098】上記のような本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、従来公知のビスフェノール系ホモポリカーボネートに比べて、特に流動性などの成形性に優れており、剛性などの機械的特性がより向上され、かつ色相、表面光沢性などの外観に優れた成形体を形成することができる。

【0099】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、従来公知の方法で各成分を混練して製造することができる。たとえば各成分をターンプルミキサー、ヘンシェルミキサーなどの高速ミキサーで分散混合した後、押出機、パンバリーミキサー、ロール等で熔融混練する方法により適宜製造される。

【0100】共重合ポリカーボネート組成物を製造するに際しては、重縮合反応が終了して得られる熔融状態にある反応器内または押出機内の反応生成物である[A]共重合ポリカーボネートが熔融状態にある間に、直接、

[B]充填剤と[C]添加剤とを添加して混練することが好ましい。具体的には、たとえば、反応器内にある重縮合反応で得られた[A]に、[B]と[C]とを添加して共重合ポリカーボネート組成物を形成した後、押出機を通してペレタイズしてもよいし、また重縮合反応で得られた[A]が反応器から押出機を通過してペレタイズされる間に、[B]と[C]とを添加して、これらを混練して共重合ポリカーボネート組成物としてもよい。

【0101】[A]共重合ポリカーボネートに[B]充填剤および[C]添加剤を添加する順序は問わない。上記のようにして得られる共重合ポリカーボネート組成物は、反応生成物である共重合ポリカーボネート[A]が熔融状態にある間に、上記[B]充填剤と[C]添加剤とを添加・混練しているので、得られる樹脂組成物の熱履歴を減らすことができ、色相悪化や熱劣化の少ない共重合ポリカーボネート組成物を得ることができる。

【0102】また上記のように[C]添加剤すなわち(イ)pKa値が3以下であるイオウ含有酸性化合物および/または該酸性化合物から形成される誘導体、

(ロ)リン化合物、(ハ)エポキシ化合物あるいは(ニ)フェノール系安定剤を上記の量で添加することにより、重縮合反応で得られた共重合ポリカーボネート中に残存するアルカリ性触媒が中和あるいは弱められ、またもし(イ)、(ロ)化合物が過剰に残存しても、これらが(ニ)と反応して中和され、製造(熔融)時の滞留安定性がより向上されており、より品質の向上した共重合ポリカーボネート組成物が得られる。

【0103】このような本発明に係る共重合ポリカーボ

ネート組成物は、上記のように熔融時の熱安定性が向上されているので、各種添加剤を配合したり、成形するに際して、該共重合ポリカーボネート組成物からなるペレットを再熔融しても、特に熱分解が抑制され、分子量が低下しにくく、該共重合ポリカーボネート組成物は、熔融しても着色しにくい。

【0104】さらに本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記のような[C]添加剤以外の以下に示すような通常の耐熱安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、ガラス繊維などの無機系充填剤などを含有してもよい。

【0105】このような他の添加剤は、上記[C]とともに、熔融状態にある[A]に添加することもできるし、また一旦ペレタイズされた共重合ポリカーボネート組成物を再熔融して添加することもできる。本発明では前者の方法が好ましい。

【0106】このような耐熱安定剤としては、具体的には、たとえば、有機チオエーテル系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤などが挙げられる。チオエーテル系安定剤としては、たとえば、ジラウリル・チオジプロピオネート、ジステアリル・チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリル-チオプロピオネート)などが挙げられる。

【0107】またヒンダードアミン系安定剤としては、たとえば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-[2-{3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-[3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7,7,9,9-テトラメチル-3-オクチル-1,2,3-トリアザスピロ[4,5]ウンデカン-2,4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートなどが挙げられる。

【0108】これらの耐熱安定剤は、共重合ポリカーボネート100重量部に対して、0.001~5重量部、好ましくは0.005~0.5重量部、さらに好ましくは0.01~0.3重量部の量で必要に応じて用いられる。

【0109】このような耐熱安定剤は、固体状で添加してもよく、液体状で添加してもよい。また紫外線吸収剤としては、一般的な紫外線吸収剤が特に限定されずに用いられるが、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノ

ン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤などが用いられる。

【0110】サリチル酸系紫外線吸収剤としては、たとえば、フェニルサリシレート、p-*t*-ブチルフェニルサリシレートが挙げられる。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレート、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-*d*-デシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸などが挙げられる。

【0111】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]などが挙げられる。

【0112】シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。

【0113】紫外線吸収剤は、[A]100重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.005~1.0重量部、さらに好ましくは0.01~0.5重量部の量で必要に応じて用いられる。

【0114】離型剤としては、一般的な離型剤が特に限定されずに用いられる。たとえば、炭化水素系離型剤としては、天然、合成パラフィン類、ポリエチレンワックス類、フルオロカーボン類などが挙げられる。

【0115】脂肪酸系離型剤としては、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸などの高級脂肪酸、オキシ脂肪酸類などが挙げられる。脂肪酸アミド系離型剤としては、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアロアミドなどの脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド類などが挙げられる。

【0116】アルコール系離型剤としては、ステアリルアルコール、セチルアルコールなどの脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール類などが挙げられる。

【0117】脂肪酸エステル系離型剤としては、ブチルステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートなどの脂肪族酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル類などが挙げられる。

【0118】シリコン系離型剤としては、シリコンオイル類などが挙げられる。これらの離型剤は、[A]100重量部に対して、通常、0.001~5重量部、好ましくは0.005~1重量部、さらに好ましくは0.01~0.5重量部の量で必要に応じて用いられる。

【0119】着色剤は、顔料であってもよく、染料であってもよく、また無機系であっても有機系であってもよい。またこれらを組み合わせて用いてもよい。無機系着色剤として、具体的には、二酸化チタン、ベンガラなどの酸化物、アルミナホワイトなどの水酸化物、硫化亜鉛などの硫化物、セレン化物、紺青などのフェロシアン化物、ジシクロメート、モリブデンレッドなどのクロム酸塩、硫酸バリウムなどの硫酸塩、炭酸カルシウムなどの炭酸塩、群青などの硅酸塩、マンガンバイオレットなどのリン酸塩、カーボンブラックなどの炭素、ブロンズ粉やアルミニウム粉などの金属粉着色剤などが挙げられる。

【0120】有機系着色剤としては、具体的には、ナフトールグリーンBなどのニトロソ系、ナフトールイエローSなどのニトロ系、リソールレッドやボルドー10B、ナフトールレッド、クロモフタールイエローなどのアゾ系、フタロシアニンブルーやファストスカイブルーなどのフタロシアニン系、インダントロンブルーやキナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレットなどの縮合多環系着色剤などが挙げられる。

【0121】着色剤は、[A]100重量部に対して、通常 $1 \times 10^{-6}$ ~5重量部、好ましくは $1 \times 10^{-5}$ ~3重量部、さらに好ましくは $1 \times 10^{-5}$ ~1重量部の量で用いられる。

【0122】

【発明の効果】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、通常のビスフェノール系ホモポリカーボネートに比較して特に流動性、熔融安定性などの成形性に優れており、剛性などの機械的特性に優れ、しかも長時間に亘って色相安定性、表面光沢性に優れた成形体を形成することができる。

【0123】本発明に係る共重合ポリカーボネート組成物は、共重合ポリカーボネート[A]の組成および

[B]充填剤さらに[C]添加剤を、適宜調整、選択することにより、自動車用途、電気部品、通信機器部品、精密機器、光学用途などの幅広い用途に利用される。

【0124】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0125】

【実施例】本明細書において、共重合ポリカーボネートの組成、極限粘度〔IV〕、末端基の割合および共重合ポリカーボネート組成物の成形性、外観は、以下のようにして測定される。

【0126】〔ポリカーボネートの組成割合〕<sup>1</sup>H-NMRにより、樹脂中の芳香族ジヒドロキシ化合物構成単位の割合を測定した。

【0127】〔極限粘度〔IV〕〕塩化メチレン中、20℃でウベローデ粘度計を用いて測定した。

〔末端基の割合〕<sup>13</sup>C-NMRにてフェノール性末端基と水酸基末端の割合を測定した。

【0128】〔成形性、外観（色相、表面光沢性）〕3mm厚の射出成形板を成形し、成形しやすさと外観をビスフェノールAのホモポリカーボネートと比較した。

【0129】

【実施例1】ビスフェノールA（日本ジーイープラスチック（株）製）0.44キロモルと、ジフェニルカーボネート（エニィ社製）0.44キロモルとを第1の250リットル槽型攪拌槽に仕込み、140℃で溶解し、このレベルを保つようにビスフェノールA、ジフェニルカーボネートをそれぞれ毎時0.16キロモルずつフィードしながら、この混合溶液を毎時ビスフェノールA換算で0.16キロモルずつ第2の50リットル槽型攪拌槽に送液した。この槽型攪拌槽の温度は180℃に保った。

【0130】触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを毎時0.04モルおよび水酸化ナトリウムを毎時0.00016モル（ $1 \times 10^{-6}$ モル/モル-ビスフェノールA）添加し、滞留時間が30分となるようレベルを調整し攪拌した。

【0131】次に、この反応溶液を毎時ビスフェノールA換算で0.16キロモルずつ次の第3の温度210℃、圧力200mmHgの50リットル槽型攪拌槽に送液した。滞留時間が30分となるようレベルを調整し、フェノールを留出除去させながら攪拌した。

【0132】次に、この反応溶液を毎時ビスフェノールA換算で0.16キロモルずつ次の第4の温度240℃、圧力15mmHgの50リットル槽型攪拌槽に送液した。滞留時間が30分となるようレベルを調整し、フェノールを留出除去させながら攪拌した。反応が定常になって得られた反応物の極限粘度〔 $\eta$ 〕は0.15dl/gであった。

【0133】次にこの反応物をギヤポンプで昇圧し、毎時ビスフェノールA換算で0.16キロモルずつ遠心式薄膜蒸発機に送入し、反応を進めた。薄膜蒸発機の温度、圧力はそれぞれ270℃、2mmHgにコントロールした。蒸発機下部よりギヤポンプにて290℃、0.2

mmHgにコントロールされた二軸横型攪拌重合槽（L/D=3、攪拌翼回転直径220mm、内容積80リットル）に毎時ビスフェノールA換算で0.16キロモル（約40kg/時間）ずつ送り込み滞留時間30分にて重合させた。このときの、ポリマーの極限粘度〔IV〕は0.49dl/gであり、フェノール末端基と水酸基末端基の割合は50/50であった。

【0134】次に、熔融状態のままで、このポリマーをギヤポンプにて2軸押出機（L/D=17.5、バレル温度285℃）に毎時ビスフェノールA換算で0.16キロモル（約40kg/時間）ずつ送入し、ポリカーボネート100重量部に対して、平均長6mmのガラス繊維（チップストランドCS6PE-231：日東紡績株式会社製）70重量部とポリカーボネートに対して、p-トルエンスルホン酸ブチル1.8ppm、トリス（2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ホスファイト（マーク2112：アデカアーガス社製）300ppm、n-オクタデシル-3-（4-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル）プロピオネート（マークAO50：アデカアーガス社製）300ppm、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート（セロキサイド2021P：ダイセル化学社製）300ppmを連続して混練し、ダイを通してストランド状とし、カッターで切断してベレットとした。

【0135】結果を表1に示す。

【0136】

【実施例2】実施例1において、レゾルシンを0.22キロモルとビスフェノールAを0.22キロモルを使用した以外は実施例1と同様の方法でベレットを得た。

【0137】尚、このときの、共重合ポリカーボネートの極限粘度〔IV〕は0.49dl/gであり、フェノール末端基と水酸基末端基の割合は50/50であった。結果を表1に示す。

【0138】

【比較例1】実施例1において、レゾルシンを用いずビスフェノールAを0.44キロモルを使用した以外は実施例1と同様の方法でベレットを得た。

【0139】尚、このときの、ポリカーボネートの極限粘度〔IV〕は0.49dl/gであり、フェノール末端基と水酸基末端基の割合は50/50であった。結果を表1に示す。

【0140】

【実施例3】実施例1において、平均長6mmのガラス繊維（チップストランドCS6PE-231：日東紡績株式会社製）40重量部を添加した以外は実施例1と同様の方法でベレットを得た。

【0141】結果を表1に示す。

【0142】

【比較例2】実施例3において、レゾルシンを用いずビスフェノールAを0.44キロモルを使用した以外は実

L4 ANSWER 15 OF 18 HCAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS  
AN 1994:657155 HCAPLUS Full-text  
DN 121:257155  
TI Copolycarbonate compositions with good rigidity, heat resistance,  
moldability, and color  
IN Sakashita, Takeshi; Shimoda, Tomoaki; Nagai, Koji  
PA Ge Plastics Japan Ltd, Japan  
SO Japan Kokai Tokkyo Koho, 14 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C08L069-00

ICS C08G064-06; C08K003-30; C08K003-32; C08K005-13; C08K005-15;  
C08K005-41; C08K005-52; C08K007-20

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 06136248	A2	19940517	JP 1992-284709	19921022
AB	The filled title compns. are based on polycarbonates of(un)substituted resorcinol and other aromatic dihydroxy compds. A polycarbonate of 25:75 resorcinol-bisphenol A was prepared and reinforced with glass fibers.				
ST	resorcinol bisphenol polycarbonate glass fiber				
IT	Polycarbonates, preparation RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses) (copolycarbonate compns. with good rigidity, heat resistance, moldability, and color)				
IT	Glass fibers, uses RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (copolycarbonate compns. with good rigidity, heat resistance, moldability, and color)				
IT	147041-56-3P RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses) (copolycarbonate compns. with good rigidity, heat resistance, moldability, and color)				